

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-85793

(43) 公開日 平成5年(1993)4月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 26/04		Z 6345-4G		
C 0 8 F 2/44	M C S	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-271850	(71) 出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)9月25日	(72) 発明者	平尾 佳二 兵庫県尼崎市武庫之荘西2-53-2-501
		(72) 発明者	石崎 孝治 兵庫県尼崎市大庄西町1丁目8-19
		(72) 発明者	橋野 静夫 兵庫県西宮市笠屋町2-25-402
		(72) 発明者	榎本 裕之 兵庫県西宮市笠屋町2-25-506

(54) 【発明の名称】 ポリマーコンクリート用合成樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 エポキシ基を有する不飽和単量体を含む重合体
0.1~50重量部と不飽和単量体50~99.9重量
部とからなるポリマーコンクリート用合成樹脂組成物。

【効果】 骨材との密着性が良く、強度に優れ、寸法安定
性が良好で、かつ混練性や成形性に優れたポリマーコン
クリート用合成樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エポキシ基を有する不飽和単量体5～100%とその他の共重合可能な不飽和単量体0～95%とより得られる重量平均分子量1000～30000の重合体0.1～50重量部と(b) 不飽和単量体50～99.9重量部とからなるポリマーコンクリート用合成樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリマーコンクリート用合成樹脂組成物に関し、さらに詳しくは骨材との密着性が良く、強度に優れ、寸法安定性が良好で、かつ混練性や成形作業性に優れたポリマーコンクリート用合成樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリマーコンクリート（レジンコンクリート、レジンモルタルなどと同義語）組成物は、従来より不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂またはアクリル樹脂と骨材とを混練したものなどが知られている。このポリマーコンクリートはセメントコンクリートに比べて強度、耐食性、耐摩耗性、耐凍害性などに優れており、高速道路、橋、ダム護岸などの表面補修補強材、耐酸槽、側溝柵蓋、テラゾー、ケーブル埋設用構造物などとして使用されている。

【0003】 しかし従来のポリマーコンクリートには次のような欠点がある。すなわち、不飽和ポリエステル樹脂は硬化の際に収縮、発熱などにより硬化物にクラックを発生しやすく、また粘性が大きいために混練性と作業性が悪いので骨材との接触が不十分になり、硬化成形物の寸法安定性が悪く、強度の低下がある。特開平2-214768号公報には、クラックを防止する目的で、不飽和ポリエステル樹脂に熱可塑性樹脂を添加して硬化発熱時における熱可塑性樹脂の熱膨張を利用して収縮を少なくする方法が開示されているが、この方法は樹脂の粘性をさらに上昇させ、成形作業性を悪くし、かつ硬化物の強度を低下させる。

【0004】 特開昭61-231024号公報には、エポキシ樹脂系のポリマーコンクリート用合成樹脂組成物が開示されているが、高価であるばかりでなく、粘性が大きいため、混練性と成形作業性が悪いので、骨材との接触が不十分になり、混入空気の脱泡も容易ではない。

【0005】 特開平1-32047号公報には、アクリル樹脂系のポリマーコンクリート用合成樹脂組成物が開示されているが、エチレン性不飽和単量体組成物の鎖状の重合によって硬化を行なうために、骨材との接着が不十分であり、硬化成形品の強度に限界がある。

【0006】 特公平1-30777号公報には、骨材との接着を高めるのを目的として多価アルコールと（メタ）アクリル酸との部分エステルを含むアクリル系樹脂が開示されている。特開昭60-76502号公報に

は、低収縮性のアクリル樹脂を用いたポリマーコンクリート用合成樹脂組成物が開示されている。しかし、いずれも硬化成形品の強度がまだ不十分である。

【0007】 これらの樹脂と骨材との接着性を高める方法として、一般にシランカップリング剤などのカップリング剤が使用されるが、非常に高価なため経済的に不利である。また樹脂の粘性を下げれば骨材との接着性は高くなるので、樹脂に反応性または非反応性の希釈剤を併用することも考えられるが、この場合は硬化成形品の物性が低下する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 このように従来のポリマーコンクリート用合成樹脂組成物には一長一短があり、実用的にはさらに改良すべき点を持っている。本発明は、これらの従来技術の欠点を改良し、ポリマーコンクリートの有する特性を損なうことなく、骨材と樹脂との密着性を高めて、高い強度を有する寸法安定性の優れたポリマーコンクリート用合成樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は (a) エポキシ基を有する不飽和単量体5～100%とその他の共重合可能な不飽和単量体0～95%とより得られる重量平均分子量1000～300000の重合体0.1～50重量部と(b) 不飽和単量体50～99.9重量部とからなるポリマーコンクリート用合成樹脂組成物である。

【0010】 本発明で用いる (a) 成分を構成するエポキシ基を有する不飽和単量体としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルイタコネートなどの不飽和グリシジルエステル類；アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテルなどの不飽和グリシジルエーテル類などが挙げられ、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。

【0011】 (a) 成分を構成するその他の不飽和単量体としては、スチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系単量体；メチルアルコールなどの一価アルコールとアクリル酸またはメタアクリル酸〔以下、両者をあわせて（メタ）アクリル酸という〕とのエステル；グリセリンなどの多価アルコールと（メタ）アクリル酸とからなる部分エステルまたは完全エステル；イソブチレン、ジイソブチレンなどのオレフィン類；（メタ）アクリル酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどがあげられ、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。その中でとくにスチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリルが好ましい。

【0012】 エポキシ基を有する不飽和単量体は5～100重量%であるが、5重量%未満では骨材との接着性が不十分になり、ポリマーコンクリートの強度が低下する。(a) 成分の重合体の重量平均分子量は1000～300000であり、好ましくは5000～20000

0である。

【0013】(b)成分としては、イソブチレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、シクロペンテン、シクロヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、ジイソブチレンなどのオレフィン類；スチレン、クロルスチレン、 α -メチルスチレン、クロルメチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどのスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸とメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、*n*-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、*n*-デシルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコールなどの一価アルコールとのエステル；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、グリセリン- α -モノクロロヒドリン、グリセリン- β -モノクロロヒドリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ヒドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールAジエチレングリコール、ビスフェノールAポリエチレングリコール、1,6-ヘキサジウレタンポリエチレングリコール、キシリレングリコール、シクロヘキサジメタノールなどの多価アルコールと(メタ)アクリル酸とから形成する部分エステルまたは完全エステル；(メタ)アクリル酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、ジビニルベンゼン、酢酸ビニルなどがあげられ、これらの一種または2種以上を混合して使用することもできる。

【0014】(a)成分の含有量は0.1~50重量部、(b)成分の含有量は50~99.9重量部であるが、(a)成分が50重量部を超えると粘度が高くなり、骨材との混合性が悪くなって気泡を多く含むので、強度の低いポリマーコンクリートとなる。0.1重量%未満の場合は、骨材との接着性を十分に発揮することができず、強度の低い寸法安定性の悪いポリマーコンクリートとなる。

【0015】本発明のポリマーコンクリート用合成樹脂組成物を用いてポリマーコンクリートを作る場合について述べる。本発明のポリマーコンクリート用合成樹脂組成物と骨材、および必要に応じて熱可塑性樹脂、不飽和ポリエステルを使用してポリマーコンクリート組成物を調整する。

【0016】骨材としてはケイ砂、砂利、碎石などの粗骨材や細骨材のほか、クレー、タルク、マイカ、アスベスト、ウオラスナイト、ケイ酸カルシウム、セリサイト

(Eガラス)、ガラス粉(Aガラス)、スレート粉、シラス、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、酸化アンチモン、マグネシア、酸化チタン、亜鉛華、ホワイトカーボン、合成ケイ酸塩、無定形シリカ、ケイソウ土、グラファイト、木粉、チタン酸カリウム、ポルトランドセメント、アルミナセメントなどの微粒充填剤を組み合わせて使用する。

【0017】骨材の組成は粗骨材20~80重量部、細骨材10~70重量部および微粒充填剤5~50重量部からなり、粒径比が各々10倍以上となる粒度構成が強度を高めるのに好ましい。ポリマーコンクリート中での骨材の配合割合は一般的に33~95重量%である。さらに必要に応じてガラス繊維、ポリアミド繊維、ポロン繊維、金属繊維などの繊維類、これらのアルキルカルボン酸塩、シランカップリング剤、チタンカップリング剤などによる表面処理物などの繊維物質を加えた骨材を用いると、より高強度のポリマーコンクリートが得られる。

【0018】熱可塑性樹脂としてはとくに限定されないが、スチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系単量体、メチルアルコールなどの一価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル、グリセリンなどの多価アルコールと(メタ)アクリル酸とからなる部分エステルまたは完全エステル、イソブチレン、ジイソブチレンなどのオレフィン類、アクリルアミド、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどの単独重合体またはこれらのランダム共重合体、グラフト共重合体などがあげられ重量平均分子量で5000~100000であることが好ましい。

【0019】不飽和ポリエステルとしては、汎用的に用いられるオルソフタル酸系のほか耐候性、耐薬品性、強度の優れたイソフタル酸系、ビスフェノール系などがあげられる。通常はスチレンなどのモノマー中に希釈し、不飽和ポリエステル樹脂として市販されているものを使用できる。

【0020】本発明のポリマーコンクリート用合成樹脂組成物100重量部に対し、熱可塑性樹脂の添加量は0~150重量部であることが好ましく、不飽和ポリエステルの添加量は0~250重量部であることが好ましい。これを超える量では、粘度が高くなり、骨材との混合性が悪化して気泡を多く含むので、強度の低いポリマーコンクリートとなる。

【0021】本発明のポリマーコンクリート用合成樹脂組成物と骨材との配合物、すなわちポリマーコンクリート組成物の硬化方法についてはとくに限定はなく、各種の方法が適用できる。すなわち、光、熱、高エネルギー放射線照射；ベンゾインやアセトフェノン系化合物などの光増感剤；水素酸、ルイス酸またはアルカリ金属などのイオン重合開始剤などによる方法が適用できるが、有機過酸化物などのラジカル重合開始剤を用いて硬化させ

ることが好ましい。

【0022】有機過酸化物としてはメチルエチルケトンペルオキシドなどのケトンペルオキシド類、ベンゾイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類、ジイソプロピルペルオキシジカーボネートなどのペルオキシジカーボネート類、*t*-ブチルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド類、*t*-ブチルペルオキシビバレートなどのペルオキシエステル類およびペルオキシケタール類などがあげられ、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。

【0023】さらにラジカル重合開始剤使用に際して、重合反応を促進させたり、また低温で硬化をさせるために硬化促進剤を併用することができる。硬化促進剤としては、*N,N*-ジメチル-*p*-トルイジン、*N,N*-ジメチルアニリンなどのアミン類；2,2-(フェニルイミノ)ジエタノールなどのアルコール類；ベンゼンスルフィン酸、*p*-クロロベンゼンスルフィン酸などのスルフィン酸およびスルフィン酸塩；重亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄などの無機化合物；ニッケル、コバルト、マンガンなどの金属の錯体類または有機酸との塩類；アルギン酸ナトリウム

などを単独または適宜混合して用いることができる。

【0024】ラジカル重合開始剤および硬化促進剤の硬化に際しての配合割合は、本発明のポリマーコンクリート用合成樹脂組成物100重量部に対してそれぞれ通常0.001~20重量部であり、好ましくは0.05~15重量部である。

【0025】本発明のポリマーコンクリート用合成樹脂*

(a) 成分；グリシジルメタクリレート：スチレン=2：3（重量比）からなる

共重合物（重量平均分子量10000） 25部

(b) 成分；スチレン 45部

メチルメタクリレート 5部

プロピレングリコールモノメタクリレート 9部

トリメチロールプロパンジメタクリレート 2部

トリメチロールプロパントリメタクリレート 3部

このポリマーコンクリート用合成樹脂組成物に

熱可塑性樹脂；ポリスチレン（重量平均分子量48000） 3部

不飽和ポリエステル；ポリライトTP-133（大日本インキ化学工業(株)製）

8部

重合開始剤；メチルエチルケトンペルオキシド 2.5部

硬化促進剤；*N,N*-ジメチルアニリン 0.5部

ナフテン酸コバルト 0.5部

を順次添加溶解したのち、あらかじめミキサーで混合しておいた骨材をすばやく加えた。

※【0031】骨材はつぎの組成のものを使用した。実施例、比較例ともに全て同じ組成の骨材を使用した。

平均粒径5mm砂利 300部

16メッシュ以上28メッシュ未満のケイ砂 210部

200メッシュ通過のケイ砂 90部

平均粒径4μmの重質炭酸カルシウム 20部

【0032】ポリマーコンクリート組成物を2~3分間混練して骨材表面が一様にぬれたところで40mm×40mm×160mmの成型型枠につめ、テーブル型パイプ

*組成物を用いてポリマーコンクリート、すなわち硬化物をうる方法の代表的な例を示す。

【0026】(a)成分のエポキシ基を有する重合物と(b)成分の不飽和単量体とを所定の比になるように混合し、必要に応じて熱可塑性樹脂および不飽和ポリエステルを所要量加えて混合する。次にその混合物に硬化促進剤を所要量加えて溶解し、さらにラジカル重合開始剤を所要量加え溶解させる。

【0027】次に所定の組成に調製された所要量の骨材をすばやく混合し、例えばミキサーを用いて数分間混練したのち、成型型枠に流し込み、必要に応じてパイプレーターを用いて充てんする。数分ないし数十分で発熱反応が起こり硬化してポリマーコンクリートが形成される。

【0028】

【発明の効果】本発明のポリマーコンクリート用合成樹脂組成物はポリマーコンクリートの有する諸特性を損なうことなく、セメントコンクリート組成物と同様の混練性や作業性を持ち、そして高強度で、しかも寸法安定性に優れたポリマーコンクリートが得られる。

【0029】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明する。なお、部は重量基準である。

【0030】実施例1

次に示す本発明のポリマーコンクリート用合成樹脂組成物を準備した。

ター上で数分間振動させたのち、静置して室温で硬化させた。1時間のちに硬化物を85℃で6時間加熱し、室温で徐冷したのち、硬化収縮率の測定、曲げ強度および

圧縮強度を測定した。硬化収縮率はASTMD2566-69に準じて測定した。

*エステル、重合開始剤および硬化促進剤の配合と、試験結果を示した。

【0033】表1、表2にポリマーコンクリート用合成樹脂組成物を、表3、表4に熱可塑性樹脂、不飽和ポリ*

【0034】

【表1】

	原 料 (重量部)	実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
(a) 成 分	グリシジルメタクリレート：スチレン=2：3 (重量比) 共重合物 (重量平均分子量10000)	25					10	
	グリシジルアクリレート：スチレン：アクリロニトリル=3：9：8 (重量比) 共重合物 (重量平均分子量8000)		18			4	5	4
	メタリルグリシジルエーテル：メチルメタクリレート=4：1 (重量比) 共重合物 (重量平均分子量15000)			5			4	
	グリシジルメタクリレート：メチルメタクリレート=8：3 (重量比) 共重合物 (重量平均分子量53000)				11			
	グリシジルメタクリレート：スチレン：メチルメタクリレート=2：1：1 (重量比) 共重合物 (重量平均分子量180000)					8	7	
(b) 成 分	グリシジルメタクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル=14：3：3 (重量比) 共重合物 (重量平均分子量130000)							12
	スチレン	45	35				59	89
	α-メチルスチレン		20					
	メチルメタクリレート	5		55	40		22	52
	n-ブチルメタクリレート		7	5	12	4		10
	プロピレングリコールモノメタクリレート	9			11	10		11
	グリセロールジメタクリレート		10	7	5		13	
	トリメチロールプロパンジメタクリレート	2		3				
	トリメチロールプロパントリメタクリレート	3		5		5		5

【0035】

【表2】

	原 料 (重量部)	実 施 例				比 較 例			
		8	9	10	1	2	3	4	
(a) 成 分	グリシジルメタクリレート：スチレン＝2：3 (重量比) 共重合物 (重量平均分子量10000)	22	20		55				
	グリシジルアクリレート：スチレン：アクリロニトリル＝3：9：8 (重量比) 共重合物 (重量平均分子量8000)			20					
	メタリルグリシジルエーテル：メチルメタクリレート＝4：1 (重量 比) 共重合物 (重量平均分子量15000)		14	20					
	グリシジルメタクリレート：メチルメタクリレート＝8：3 (重量比) 共重合物 (重量平均分子量53000)	11							
	グリシジルメタクリレート：スチレン：メチルメタクリレート＝2： 1：1 (重量比) 共重合物 (重量平均分子量18000)								
(b) 成 分	グリシジルメタクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリ ル＝14：3：3 (重量比) 共重合物 (重量平均分子量13000)		6						
	スチレン	38	25	25	35		5	8	
	α -メチルスチレン	21					10		
	メチルメタクリレート		25	20		50		43	
	n-ブチルメタクリレート							5	
	プロピレングリコールモノメタクリレート					17	9	5	
	グリセロールメタクリレート		10				35	5	
	トリメチロールプロパンジメタクリレート					4		3	
	トリメチロールプロパントリメタクリレート	2		5	5	6		7	

【0036】

【表3】

	原 料 (重量部)	実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
熱可塑性樹脂	ポリスチレン(重量平均分子量48000)	3						
	ポリメチルメタクリレート(重量平均分子量86000)		10	15				
	スチレン:メチルメタクリレート=1:2(重量共重合物(重量平均分子量62000))			5				
	スチレン:メチルメタクリレート=1:17(重量共重合物(重量平均分子量71000))				5			6
	スチレン:酢酸ビニル=1:17(重量共重合物(重量平均分子量82000))					4		
不飽和ポリエステル	ポリブタジエンTP-100 (大日本インキ化学工業(株)製)							
	ポリブタジエンTP-133 (大日本インキ化学工業(株)製)	8				6		
	ポリブタジエンTP-306 (大日本インキ化学工業(株)製)				16			
	ベンゾイルペルオキシド		2.5	2.5			2.5	2.5
硬化促進剤	メチルエチルケトンペルオキシド	2.5			2.5	2.5		
	N, N-ジメチルアニリン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ナフテン酸コバルト	0.5			0.5	0.5		
物性	圧縮強度 (kgf/cm ²)	1151	1169	1201	1146	1201	1080	1108
	曲げ強度 (kgf/cm ²)	819	827	816	829	820	811	825
	寸法安定性	◎	○	◎	◎	◎	○	○

[0037]

[図4]

	原 料 (重量部)	実 施 例				比 較 例			
		8	9	10	1	2	3	4	
熱可塑性樹脂	ポリスチレン (重量平均分子量48000)						20	3	
	ポリメチルメタクリレート (重量平均分子量86000)			6		23	5	16	
	スチレン:メチルメタクリレート=1:2 (重量平均分子量62000)							5	
	スチレン:メチルメタクリレート=1:17 (重量平均分子量71000)			4					
	スチレン:酢酸ビニル=1:17 (重量平均分子量82000)						6		
不飽和ポリエステル	ポリイソブチレン-100 (大日本インキ化学工業(株)製)	6			5		10		
	ポリイソブチレン-133 (大日本インキ化学工業(株)製)								
	ポリイソブチレン-306 (大日本インキ化学工業(株)製)								
	ベンゾイルペルオキシド		2.5	2.5		2.5		2.5	
重合剤	メチルエチルケトンペルオキシド	2.5			2.5		2.5		
	N, N-ジメチルアニリン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	ナフチン酸コバルト	0.5			0.5		0.5		
硬化促進剤	圧縮強度 (kgf/cm ²)	1038	964	948	843	809	763	814	
	曲げ強度 (kgf/cm ²)	287	311	294	234	217	192	231	
	寸法安定性	◎	◎	○	△	△	○	×	

【0038】表3、表4において、寸法安定性の評価は測定した硬化収縮率よりつぎの基準で評価した。

硬化収縮率	評 価
0.00%以上0.05%未満の場合	◎
0.05%以上0.10%未満の場合	○
0.10%以上1.00%未満の場合	△
1.00%以上の場合	×

【0039】実施例2～10、比較例1～4

原料組成を変えて表1、表2、表3、表4に示した原料 50

を使用して実施例1と同様に試験を行なった。表3、表4の試験結果より本発明のポリマーコンクリート用合成樹脂組成物を用いた場合のポリマーコンクリート硬化物は比較例の組成物を用いた場合の硬化物と比べて硬化収縮率が非常に小さく、寸法安定性が優れていることは明らかであり、また強度についても本発明の硬化物の方が優れていることは明かである。